

Al, Cr, Tiを添加したMoSiBTiC合金の相平衡と酸化特性

著者	束村 基行
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19274号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00130571

氏 名 つかむら もとゆき 東 村 基 行
授 与 学 位 博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日 令和2年3月25日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目 Al, Cr, Ti を添加した MoSiBTiC 合金の相平衡と酸化特性
指 導 教 員 東北大学教授 吉見 享祐
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 福山 博之 東北大学教授 朱 鴻民
東北大学教授 成島 尚之

論文内容要約

ジェットエンジンを始めとするガスタービン機関の熱効率の更なる向上を実現するために, 作動温度の向上と冷却空気流量の削減を両立する新規高温材料が必要である. 本研究は特に中温域での耐酸化性を有する TiC 添加 Mo-SiB 合金を作製し, その材料学的根拠を明らかにすることで, その応用展開に向けた基礎知見を得ることを目的とした.

第1章では, 序論として本研究の背景を述べた. 本章ではガスタービン機関の熱効率とその作動温度の関係について述べ, 熱効率の更なる向上のためには新規高温材料が不可欠であることを説明した. 新規高温材料の候補の一つとして高融点金属である Mo をベースにした Mo-Si-B 合金を挙げ, 高温材料に要求される高温強度と室温破壊靱性, 耐酸化性に対して構成相とマイクロ組織が及ぼす影響を述べ, その両立に課題があることを説明した. これらの高温強度と室温破壊靱性の両立は, TiC を Mo-Si-B 合金に添加し, そのマイクロ組織を制御した合金(第1世代 MoSiBTiC 合金: 65Mo-10Ti-5Si-10C-10B (mol%))で達成された一方で, 第1世代 MoSiBTiC 合金をガスタービンに適用する上で 800°Cにおける耐酸化性に課題があること, Cr 添加 MoSiBTiC 合金は 800°Cにおける耐酸化性を改善する一方で破壊靱性を大きく低下させることを説明した. そして, 高温強度と室温破壊靱性, 耐酸化性を両立した MoSiBTiC 合金を得るためにはその構成相とマイクロ組織を維持し, 低い Cr 添加量で耐酸化性を改善することの重要性について説明し, 本論文の目的と構成について述べた.

第2章では, 800°Cにおいて Cr と同様の保護皮膜を形成しうる元素として Al に着目し, また, Al 添加による構成相の変化を抑制する元素として Ti に着目し, Al および Ti を添加した MoSiBTiC 合金の相平衡と元素分配挙動を調査した.

先行研究で MoSiBTiC 合金に耐酸化性を付与する試みとして行われた Cr 添加と比較して, Mo_{ss}相に対する高い固溶強化能に留意し, Cr よりも低い固溶強化能を有し, かつ Cr 添加により保護皮膜として形成される酸化物

である $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ と同様の酸化物を形成する元素として Al に着目した。加えて、Al 添加に伴う $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 形成を抑制するために、 Mo_{ss} 相中の Al 固溶限を増加させる元素として Ti に着目し、 MoSiBTiC 合金に対して Mo を置き換える形で Al+Ti 添加を行った。Al+Ti 添加が相平衡に及ぼす影響を調査するために、第 1 世代 MoSiBTiC 合金の Mo を置換する形で Al を 3, 5(mol%) の範囲で、Ti を 15, 20, 25, 30(mol%) の範囲で添加した $(75-x-y)\text{Mo}-x\text{Ti}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}$ (mol%) 合金 ($x\text{Ti}-y\text{Al}$ 合金) をアーク溶解法によって作製した。3Al 添加合金では 15, 20Ti-3Al 合金で、5Al 添加合金では 15, 20, 25Ti-5Al 合金で、 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が晶出し、 $1600^\circ\text{C}/24\text{h}$ 熱処理後も平衡した。 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ の体積分率は Ti 添加量の増加と共に低下し、3Al 添加合金では 25 mol% 以上、5Al 添加合金では 30 mol% 以上の Ti 添加量の合金では $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ は観察されず、構成相は第 1 世代 MoSiBTiC 合金と同じ Mo_{ss} 相、 T_2 相、TiC 相の 3 相となった。

これらの合金中の Al は主として $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ に最も多く、ついで Mo_{ss} 相に分配され、 T_2 相、TiC 相には殆ど分配されなかった。Fig. 1 に示すように Mo_{ss} 相中の Al 固溶量は Ti 添加量の増加とともに増加した。最も高い Mo_{ss} 相中 Al 固溶量を示した 30Ti-5Al 合金ではその Al 固溶量は 14 mol% に達した。 $\text{Mo}_{\text{ss}}/\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 間の化学ポテンシャルの関係を示す指標である $\text{Mo}_{\text{ss}}/\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 間の Al の分配係数 $k_{\text{Al}}^{\text{Mo}_{\text{ss}}/\text{Mo}_3(\text{Al,Si})}$ は、 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が観察された全ての合金について $k_{\text{Al}}^{\text{Mo}_{\text{ss}}/\text{Mo}_3(\text{Al,Si})} < 1$ であったが、Ti 添加量の増加とともに 1 に漸近しており、Ti 添加により Mo_{ss} 相が $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ に対して相対的に安定となった結果、 Mo_{ss} 相中の Al 固溶量が増加し、 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が消失したことが明らかとなった。

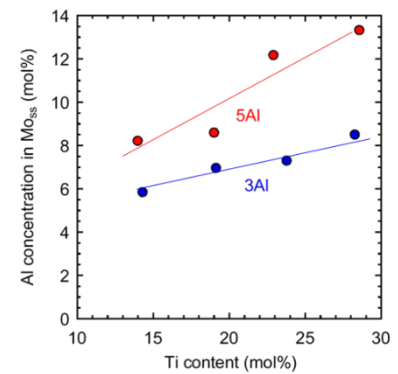


Fig. 1 Mo_{ss} 相中 Al 固溶量の Ti 添加量依存性

第 3 章では、Al+Ti 添加 MoSiBTiC 合金における Mo_{ss} 相中の Al 固溶量が 800°C で優れた耐酸化性を示す Cr 添加 MoSiBTiC 合金と比較して依然不足していること、Cr は Ti と同じく Mo_{ss} 相中の Al 固溶量を増加させる可能性がある元素であることに着目し、Al+Ti 添加 MoSiBTiC 合金に限定的な Cr 添加を行った際の相平衡とマイクロ組織に及ぼす影響を調査した。

Cr 添加が相平衡に及ぼす影響を調査するために第 2 章で 3Al 添加合金では $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が観察されず、5Al 添加合金では $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が観察された 25 mol%Ti 添加合金を基本組成とし、Cr を 0, 6, 8, 10 mol% 添加した $(50-x-y)\text{Mo}-x\text{Cr}-25\text{Ti}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}$ (mol%) 合金 ($x\text{Cr}-y\text{Al}$ 合金) をアーク溶解法によって作製した。 $1600^\circ\text{C}/24\text{h}$ 熱処理後、 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ は 0Cr-5Al 合金、6Cr-5Al 合金のみに観察され、その他の合金では観察されず、Cr 添加量の増加とともに $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 相の体積分率は低下した。このような Al+Cr+Ti 添加が構成相に及ぼす Al, Ti, Cr の影響をロジスティックス回帰により定量的に評価した結果、 $-1.70c_{\text{Al}} + 0.12c_{\text{Cr}} + 0.51c_{\text{Ti}} - 4.85 > 0$ の組成範囲を選択することで、

Al+Ti+Cr 添加 MoSiBTiC 合金の構成相を Mo_{ss} 相, T_2 相, TiC 相の 3 相からなる合金が得られること, また, 両者の係数から Ti の $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 相の不安定化能は Cr に比べて高いことが明らかとなった. $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 相を不安定化する Ti, Cr について, 各係数を Ti の係数についてまとめることで, 不安定化能を統一的に表現できる指標として Ti 当量 Ti_{eq} を提案した. 本章で得られた Ti, Cr の不安定化能を Ti 当量 $\text{Ti}_{\text{eq}} = c_{\text{Ti}} + 0.235c_{\text{Cr}}$ として定義することによ

つ

て, $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ 相を平衡することなく Al+Ti+Cr 添加可能な組成範囲を Fig. 2 のように決定した.

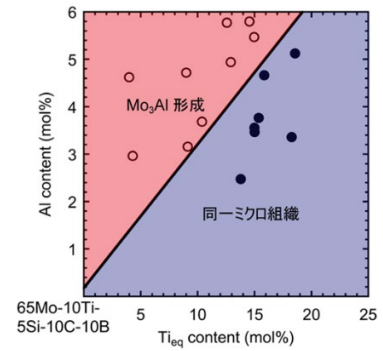


Fig. 2 Ti 当量および Al 添加量を用いて整理された $\text{Mo}_{\text{ss}}\text{-T}_2\text{-TiC}$ 三相領域.

第 4 章では, Al+Cr+Ti 添加が MoSiBTiC 合金の 800°C における酸化挙動に及ぼす影響を調査し, 中温域での耐酸化性を確保するための合金設計指針の確立を目指した.

Al, Ti, Cr が MoSiBTiC 合金の酸化挙動に与える影響を調査するために, Al, Ti のみを添加した $(75-x-y)\text{Mo}-x\text{Ti}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}(\text{mol}\%)$ 合金 ($x\text{Ti}-y\text{Al}$ 合金) および, Ti 添加量を 25 mol% に固定し Al, Cr を添加した $(50-x-y-z)\text{Mo}-25\text{Ti}-x\text{Cr}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}(\text{mol}\%)$ 合金 ($25\text{Ti}-x\text{Cr}-y\text{Al}$ 合金) をアーク溶解法によって作製した. 全ての合金は $1600^\circ\text{C}/24\text{h}$ の熱処理を行った後, $800^\circ\text{C}/24\text{h}$ 酸化試験に供された.

全ての Al+Ti 添加 MoSiBTiC 合金および, $25\text{Ti}-6\text{Cr}-3\text{Al}$ 合金は直線的で大きな重量減少を示した. これらの合金は 0.5h の酸化で $50\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ の $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$, TiO_2 あるいは Mullite からなる酸化皮膜を形成し, 800°C で保護性の被膜を形成することが報告されている $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ と同じ構造を有する $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$ が形成したにも関わらず, 保護性のある酸化皮膜は形成されなかった. 8 mol% 以上 Cr 添加された合金の重量減少は抑制され, 24h 保持後も単調な重量減少を維持した. 8 mol% 以上 Cr 添加された合金の酸化皮膜は $25\text{Ti}-6\text{Cr}-3\text{Al}$ 合金と同じく $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$, TiO_2 および Mullite からなる酸化皮膜であった. 一方, $25\text{Ti}-6\text{Cr}-5\text{Al}$ 合金は短時間の保持では重量減少はわずかであるものの, 時間とともに直線的な重量減少へと変化し, 24h 保持後には大きな重量減少を示した. 24h 保持後の酸化皮膜は他の合金と同じく $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$, TiO_2 および Mullite から構成されており, Al+Cr+Ti 添加 MoSiBTiC 合金の酸化皮膜は, 構成相は同一でありながらその保護性は大きく変化した.

作製した合金について Al, Cr の元素分配挙動を調査した結果, Al は主として Mo_{ss} 相に, Cr は主として Mo_{ss} 相に, ついで T_2 相に分配されており, Al+Cr+Ti 添加 MoSiBTiC 合金の 800°C における酸化挙動は $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$ 形成元素である Al および Cr の Mo_{ss} 相中固溶量 $c_{\text{Cr}} + c_{\text{Al}}$ が 20 mol% 以上となる合金で重量減少が抑制されることが明らかとなった. このような Mo_{ss} 相中 Al+Cr 固溶量に伴う酸化皮膜の保護性の変化について, Mo_{ss} 相上に

形成する $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$ および TiO_2 のPilling-Bedworth比(PBR)に着目し評価した結果、 800°C における $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金の耐酸化性は Mo_{ss} 相中の Cr , Al 量および、それによって変化するPBRに強く依存しており、Fig. 3に示すように $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$ のPBRを1以上とすることによって長時間の酸化でも安定した皮膜を形成し、合金の重量減少・皮膜成長が抑制されることが示唆された。

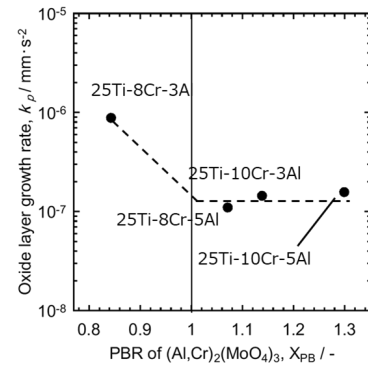


Fig. 3 酸化皮膜成長速度に対する $(\text{Al,Cr})_2(\text{MoO}_4)_3$ のPBRの影響

第5章では、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加が MoSiBTiC 合金のマイクロ組織と Mo_{ss} 相の力学的特性に及ぼす影響を調査し、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金の破壊靱性を調査した。第1世代 MoSiBTiC 合金の高靱性化は延性相である Mo_{ss} 相のDuctile phase tougheningによって達成されており、 Mo_{ss} 相の連続性、 Mo_{ss} 相幅といったマイクロ組織的因子、 Mo_{ss} 相の力学特性が影響することが報告されている。 Al , Cr , Ti を添加することで、 Cr 添加量を10 mol%以下に抑制しながら MoSiBTiC 合金の構成相とマイクロ組織を維持し、耐酸化性を改善することが可能となった。そこで、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金のマイクロ組織と Mo_{ss} 相の力学的特性に及ぼす影響を調査し、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金の破壊靱性を調査した。

Al , Ti のみを添加した $(75-x-y)\text{Mo}-x\text{Ti}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}(\text{mol}\%)$ 合金($x\text{Ti}-y\text{Al}$ 合金)および、 Ti 添加量を25 mol%に固定し Al , Cr を添加した $(50-x-y-z)\text{Mo}-25\text{Ti}-x\text{Cr}-5\text{Si}-y\text{Al}-10\text{C}-10\text{B}(\text{mol}\%)$ 合金($25\text{Ti}-x\text{Cr}-y\text{Al}$ 合金)をアーク溶解法によって作製し、全ての合金について $1600^\circ\text{C}/24\text{h}$ の熱処理を行った。

$\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加合金のマイクロ組織を評価するために、電子後方散乱回折(electron backscatter diffraction: EBSD)法によって取得したPhase Mapに対してパーコレーション解析を用いて Mo_{ss} 相および強化相の連続性を、線分法を用いて Mo_{ss} 相の幅をそれぞれ取得した。その結果、 $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ が形成しない合金の Mo_{ss} 相および強化相の連続性は第1世代 MoSiBTiC 合金のそれらと同等であり、 Mo_{ss} 相幅は第1世代 MoSiBTiC 合金に比べて大きな値を示し、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金は第1世代 MoSiBTiC 合金と同等のマイクロ組織を有していた。 Mo_{ss} 相の力学特性を評価するために、ナノインデンテーション試験により、 Mo_{ss} 相の微小押し込み硬さを取得した。 $\text{Al}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金ではその微小押し込み硬さは Ti 添加量、 Al 添加量の増加と共に7.8 GPaから10 GPaまで単調に増加した。一方、 $\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}$ 添加 MoSiBTiC 合金中 Mo_{ss} 相の微小押し込み硬さは25Ti-6Cr-5Al合金の9.6 GPaから25Ti-10Cr-5Al合金の8.6 GPaまで Cr 添加量の増加と共に低下するという固溶強化が抑制される挙動を示すことが明らかになった。

この挙動を調査するために、第一原理計算を用いて Mo_{ss} 相中に形成する Ti-Al, Ti-Cr, Al-Cr 対の形成能および固溶強化能を計算した。その結果、Ti-Al 対は形成能が高く固溶強化能も高い対である一方で、Cr 添加で形成する Ti-Cr 対は形成能が高い対でありながら、固溶強化能は低い対であり、Al+Ti 添加合金中で形成された Ti-Al 対濃度が Cr 添加によって減少し、固溶強化能の低い Ti-Cr 対が増加することで Mo_{ss} 相の固溶強化が抑制されたことが示唆された。Al+Cr+Ti 添加合金で最も低い Mo_{ss} 相の微小押し込み硬さを示した MoSiBTiC 合金である 25Ti-10Cr-5Al 合金の破壊靱性を Fig. 4 に示す。その破壊靱性は $5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に留まり、第 1 世代 MoSiBTiC 合金の $15.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と比較して大きく低下した。このことから、Al+Cr+Ti 添加 MoSiBTiC 合金の破壊靱性に及ぼす Mo_{ss} 相の固溶強化の影響は大きく、破壊靱性を両立するためには更なる Mo_{ss} 相の固溶強化低減が必要であることが示唆された。

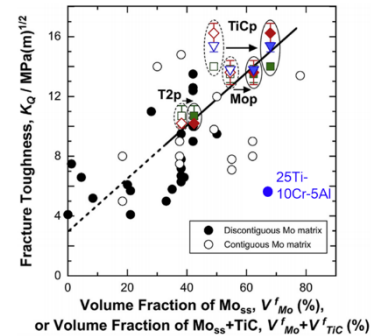


Fig. 4 本研究で得られた Al+Cr+Ti 添加 MoSiBTiC 合金の室温破壊靱性

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの内容を要約し、本研究で得られた結論を総括した。